

DERWENT-ACC-NO: 2000-100649

DERWENT-WEEK: 200017

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Amorphous boron nitride powder used as capacitive additive in negative electrode carbon material - has specific amount of carbon and predetermined surface area

PATENT-ASSIGNEE: DENKI KAGAKU KOGYO KK[ELED]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0037453 (February 19, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
JP 11302004 A	November 2, 1999	N/A	005 C01B 021/064

MAIN-IPC

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11302004A	N/A	1998JP-0053144	March 5, 1998

INT-CL_(IPC): C01B021/064; H01M004/62

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11302004A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - Amorphous boron nitride powder containing 0.2-5

weight percent of carbon, has a BET specific surface area of 100 m²/g or more.

USE - As capacitive additive in negative electrode carbon material of lithium ion secondary battery.

ADVANTAGE - The amorphous boron nitride powder has high specific surface area,

dispersibility and reactivity.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: E36 L03 X16

CPI-CODES: E11-N; E31-Q03; L02-G07; L03-B03E; L03-B03F;

EPI-CODES: X16-E09;

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302004

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.^a

C 0 1 B 21/064

// H 0 1 M 4/62

識別記号

F I

C 0 1 B 21/064

Z

H

H 0 1 M 4/62

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-53144

(22) 出願日 平成10年(1998)3月5日

(31) 優先権主張番号 特願平10-37453

(32) 優先日 平10(1998)2月19日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 川崎 卓

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72) 発明者 平島 豊

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(72) 発明者 黒田 幸雄

福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

(54) 【発明の名称】 非晶質窒化ほう素粉末

(57) 【要約】

【課題】 高比表面積、高分散性で、反応性に富む非晶質窒化ほう素粉末を提供すること。

【解決手段】 BET法比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、炭素含有量が0.2~5.0重量%であることを特徴とする非晶質窒化ほう素粉末。及びB/N原子比が $1/2 \sim 1/6$ であるほう酸とメラミンを含む混合物を、温度T(℃)、相対湿度Ψ(%)及び保持時間t(hr)が特定の関係式を満たす条件で保持してほう酸メラミンを形成させ、更にそれを非酸化性ガス雰囲気下、温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 未満で焼成して得られたものであることを特徴とする非晶質窒化ほう素粉末。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 BET法比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、炭素含有量が0.2~5.0重量%であることを特徴とする非晶質窒化ほう素粉末。

【請求項2】 B/N原子比が $1/2 \sim 1/6$ であるほう酸とメラミンを含む混合物を、温度T(℃)、相対湿度Ψ(%)および保持時間t(hr)が以下の関係式

$$T \geq -20 \cdot 10 g_{10}(t/4) + \{(\Psi - 100)^2 / 20\} + 60$$

を満たす条件で保持してほう酸メラミンを形成させ、更にそれを非酸化性ガス雰囲気下、温度 800°C 以上 1400°C 未満で焼成して得られたものであることを特徴とする非晶質窒化ほう素粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高比表面積、高分散性で、反応性に富む非晶質窒化ほう素粉末に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化ほう素粉末には、(1)六方晶窒化ほう素粉末や六方晶窒化ほう素焼結体の中間原料として用いられる非晶質窒化ほう素粉末、(2)白色で黒鉛類似の層状構造を有し、熱伝導性、電気絶縁性、化学的安定性、固体潤滑性、耐熱衝撃性などの特性に優れ、固体潤滑・離型剤、樹脂又はゴムの充填材、耐熱性・絶縁性焼結体などに応用されている六方晶窒化ほう素粉末、(3)ダイヤモンド類似の結晶構造を有し、熱伝導性、硬度、化学的安定性などの特性に優れ、研削砥粒、切削工具などに応用されている立方晶窒化ほう素粉末、などがある。

【0003】中でも非晶質窒化ほう素粉末は反応性を有するため、各種材料のほう素源・窒素源用添加剤として新たな用途が開発されつつある。このような用途においては、反応性を向上させるために非晶質窒化ほう素の比表面積をできる限り大きくし、かつ分散性を向上させることが望ましい。

【0004】しかしながら、従来の非晶質窒化ほう素粉末は、BET法比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さいため、反応性が充分ではなかった。更に、これを固体や高粘度の液体中で反応させる場合においては、粉末が凝集しやすいため、反応性が低下してしまう問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、気体、固体、高粘度および低粘度の液体などのあらゆる媒体中において高い反応性を有する非晶質窒化ほう素粉末を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、BET法比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、炭素含有

2

量が0.2~5.0重量%であることを特徴とする非晶質窒化ほう素粉末である。また、本発明は、B/N原子比が $1/2 \sim 1/6$ であるほう酸とメラミンを含む混合物を、温度T(℃)、相対湿度Ψ(%)および保持時間t(hr)が関係式、 $T \geq -20 \cdot 10 g_{10}(t/4) + \{(\Psi - 100)^2 / 20\} + 60$ を満たす条件で保持してほう酸メラミンを形成させ、更にそれを非酸化性ガス雰囲気下、温度 800°C 以上 1400°C 未満で焼成して得られたものであることを特徴とする非晶質窒化ほう素粉末である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0008】粉末状物質の反応性を示す指標としては粒径や比表面積が用いられる。粒径が小さい粉末ほど反応性は高くなるが、凝集しやすい粉末や、活性炭のような多孔質粒子からなる粉末の反応性を粒径によって正確に評価することが難しい。このため特に比表面積が重用される。比表面積が大きいほど反応界面となる粒子の表面積が大きくなり、反応性が向上する。

【0009】比表面積には種々の測定方法があるが、表面積既知の分子を被測定粉体に吸着させ、その吸着量を基に被測定粉体の表面積を求めるBET法が一般的であるので、本発明においてもこれを採用する。

【0010】従来の非晶質窒化ほう素粉末は、BET法による比表面積が通常 $10 \sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ 、最大でも $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であった。このため各種材料のほう素源・窒素源用添加剤として用いる場合、充分な反応性が得られなかつた。

【0011】更に、従来の非晶質窒化ほう素粉末は凝集しやすく、超音波分散や強力な攪拌などの物理的に凝集を解く手段を用いることが困難な固体や高粘度の液体中では反応性が著しく低下してしまう。

【0012】本発明者等は、従来の非晶質窒化ほう素の比表面積が充分に大きくならない原因是、ほう素源原料としてはほう酸、酸化ほう素、あるいはほう砂などを用いることが多い、これらを焼成して非晶質窒化ほう素を製造する際、途中で融解してしまうためであることを究明した。

【0013】そこで、融解しない原料を種々探索した結果、ほう酸とメラミンに水蒸気または水を作用させることにより生成するほう酸メラミンが、融解することなく非晶質窒化ほう素を生成し得ること、中でもほう酸とメラミンに水蒸気を作用させることにより生成するものが、微細なほう酸メラミン結晶の集合体からなる粉末であり、更にこれを焼成して得た非晶質窒化ほう素の比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上になることを見いだした。ほう酸とメラミンに水蒸気ではなく水を作用させることにより生成するほう酸メラミンは、融解はしないものの粗大なほう酸メラミン結晶からなる粉末であるため、これ

を焼成して得た非晶質窒化ほう素の比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満になるため本発明には適さない。

【0014】また、本発明者等は、非晶質窒化ほう素粉末が凝集しやすい原因是、非晶質窒化ほう素が絶縁体であり、静電気を帯びやすいためであることを究明した。

【0015】非晶質窒化ほう素粉末の帶電による凝集を防止する方法を種々探索した結果、導電性を有する炭素を添加するのが有効であり、この炭素を添加する方法として、メラミンに含まれる炭素が残留しやすいように、ほう酸とメラミンの混合比をあらかじめ調節して形成させたほう酸メラミンを非晶質窒化ほう素粉末の原料に用いるのが有効であると見いだした。

【0016】このような方法によって、残留炭素は非常に微細かつ均一に非晶質窒化ほう素粒子中に分散するため、少量であっても充分な凝集防止効果を發揮する。炭素含有量が0.2重量%未満ではその効果が不充分であり、また5.0重量%を越えても凝集防止効果は向上しない。

【0017】本発明で使用されるほう酸は、オルトほう酸(H_3BO_3)、メタほう酸(HBO_2)、テトラほう酸($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、無水ほう酸(B_2O_3)など、一般式(B_2O_3)・(H_2O) X 〔但し、 $X=0\sim 3$ 〕で示される化合物の一種又は二種以上であるが、なかでもオルトほう酸は入手が容易でメラミンとの混合性が良好であるため本発明には好適である。

【0018】ほう酸とメラミンの混合は、ボールミル、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサーなどの一般的な混合機を用いて行うことができる。この時にはほう酸とメラミンの混合比をB/N原子比が $1/2\sim 1/6$ になるようにすることによって、生成する非晶質窒化ほう素粉末中に適切量の炭素を残留させることができる。B/N原子比が $1/2$ よりも大きいと、0.2重量%以上の炭素を残留せざることが困難となり、また $1/6$ よりも小さいと残留炭素量が5.0重量%を越えてしまう。

【0019】本発明のB/N原子比を満たすほう酸とメラミン($\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$)の具体的な配合割合は、ほう酸がオルトほう酸(H_3BO_3)である場合、 $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ がモル比では $3/1\sim 1/1$ 、重量比では $1.47/1\sim 0.49/1$ となる。

【0020】また、ほう酸メラミンを形成させずにはほう酸とメラミンを混合しただけの原料を用いた場合は、焼成の途中ではほう酸が融解し生成する非晶質窒化ほう素粉末の比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満となり、しかも余分なメラミンが昇華して炭素が残留しにくくなるため本発明には適さない。

【0021】ほう酸とメラミンの混合物に、水蒸気を作用させてほう酸メラミンを形成させる具体的な方法は、ほう酸とメラミンを混合した後、温度T(℃)、相対湿度ψ(%)および保持時間t(hr)が以下の関係式、 $T \geq -20 + 10 \log_{10}(t/4) + ((\psi - 100)^2$

$/20) + 60$

を満たす雰囲気で保持することである。温度T、相対湿度ψまたは保持時間tのいずれかが上式の範囲から外れるとほう酸メラミンは形成されない。

【0022】このような雰囲気は、恒温恒湿機、スチーム焼成炉などを用いて容易に形成させることができる。温度、相対湿度、時間の具体例としては、例えば80℃、80%、10時間などである。雰囲気を形成する水蒸気以外のガスについては特に制限はなく、大気ガス、窒素ガス、不活性ガスなどである。

【0023】また、本発明においては、六方晶窒化ほう素の結晶化触媒となるようなアルカリ金属の化合物やアルカリ土類金属の化合物は、生成する非晶質窒化ほう素の比表面積を小さくしてしまうため、混入しないように特段の注意が必要である。

【0024】こうして得たほう酸メラミンを、非酸化性ガス雰囲気下、温度 800°C 以上 1400°C 未満で焼成することによりBET法比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、炭素を0.2~5.0重量%含む非晶質窒化ほう素を得ることができる。

【0025】酸化性ガス雰囲気下で焼成すると、一旦生成した非晶質窒化ほう素が酸化されて B_2O_3 になり、これが融解して比表面積が低下してしまう。焼成温度が 800°C 未満であると充分に非晶質窒化ほう素が生成せず、また 1400°C 以上であると非晶質窒化ほう素が一部結晶化して六方晶窒化ほう素となり比表面積が低下してしまう。このためいずれも本発明には適さない。

【0026】非酸化性ガス雰囲気を形成するガスとしては、窒素ガス、アンモニアガス、水素ガス、メタン、プロパンなどの炭化水素ガス、ヘリウム、アルゴンなどの希ガスが使用される。これらのうち、入手しやすく安価な窒素ガスが最適である。

【0027】焼成炉としては、マッフル炉、管状炉、雰囲気炉などのバッチ式炉や、ロータリーキルン、スクリューコンベヤ炉、トンネル炉、ベルト炉、プッシャー炉、豊型連続炉などの連続式炉が用いられる。これらは目的に応じて使い分けられ、例えば多くの品種の窒化ほう素を少量ずつ製造するときはバッチ式炉が、一定の品種を多量製造するときは連続式炉が採用される。

【0028】以上のようにして製造された非晶質窒化ほう素は、必要に応じて粉碎、分級、などの後処理工程を経て粉末化された後、実用に供される。

【0029】本発明の非晶質窒化ほう素粉末は、BET法比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり各種材料のほう素源・窒素源用添加剤として充分な、高い反応性を有している。また、本発明の非晶質窒化ほう素粉末は、炭素を0.2~5.0重量%含んでおり、气体、固体、高粘度および低粘度の液体などのあらゆる媒体中において分散性が良好で、凝集することなく高い反応性を維持することができる。

【0030】なお、本発明において、「非晶質塗化ほう素粉末」とは、Cu-K α 線による粉末X線回折において、回折角(2θ) = 26°付近、42°付近、および/または55°付近に幅の広い回折線が認められる塗化ほう素粉末をいう。これに対し、六方晶塗化ほう素粉末は、 $2\theta = 26.8^\circ$ 付近に(002)の1本の回折線と、 $2\theta = 40^\circ \sim 55^\circ$ 付近に(100)、(101)、(102)および(004)の4本の回折線が明瞭に認められるものである。

【0031】

【実施例】以下、実施例、比較例をあげて更に具体的に本発明を説明する。

【0032】実施例1

オルトほう酸60kg、メラミン50kgをヘンシェルミキサーで混合した後、恒温恒湿機中にて温度80°C、相対湿度80%で10時間保持してほう酸メラミンを形成させた。このほう酸メラミンは、長さ数μm程度の微細な針状結晶が凝集してなる粒径数～数10μmの粒子からなることを走査型電子顕微鏡(SEM)によって確認した。次いで、それをバッチ式雰囲気炉にて、窒素雰囲気下、1300°Cで2時間焼成して、非晶質塗化ほう素粉末を製造した。これらの条件を表1にまとめて示す。

【0033】得られた焼成物(非晶質塗化ほう素粉末)を粉碎し、Cu-K α 線によるX線回折測定を行ったところ、明瞭な回折線は現れず、 $2\theta = 26^\circ$ 付近および42°付近に幅の広い回折線が現れる典型的な非晶質塗化ほう素の回折パターンが認められた。また、BET法による比表面積、および化学分析によるほう素、窒素、酸素および炭素は表2に示されるとおりであった。

【0034】実施例2

オルトほう酸400kg、メラミン600kgをダブルコーン型ブレンダーで混合した後、スチーム焼成炉にて温度95°C、相対湿度90%で6時間保持してほう酸メラミンを形成させた。次いで、それを竪型連続炉にて窒素雰囲気下、900°Cで2時間加熱して非晶質塗化ほう素粉末を製造した。その結果を表2に示す。

【0035】実施例3

メタほう酸45kg、メラミン50kgをヘンシェルミキサーで混合したこと以外は、実施例1と全く同様にして非晶質塗化ほう素粉末を製造した。その結果を表2に

示す。

【0036】比較例1

オルトほう酸3kgとメラミン2.5kgを90°Cに焼成した水35リットルに加えてほう酸メラミンを形成させた。このほう酸メラミンは、長さ数100μm～数mmの針状粒子からなることを走査型電子顕微鏡(SEM)によって確認した。これを済過、乾燥した後、実施例1と同じ条件で焼成して非晶質塗化ほう素粉末を製造した。その結果を表2に示す。

10 【0037】比較例2

恒温恒湿機中の保持によるほう酸メラミンの形成を行わなかったこと以外は、実施例1と全く同様にしてオルトほう酸とメラミンの混合物を焼成して非晶質塗化ほう素粉末を製造した。その結果を表2に示す。

【0038】比較例3

オルトほう酸90kg、メラミン50kgをヘンシェルミキサーで混合したこと以外は、実施例1と全く同様にして非晶質塗化ほう素粉末を製造した。その結果を表2に示す。

20 【0039】比較例4

温度T(°C)、相対湿度Ψ(%)および保持時間t(hr)が、関係式 $T \geq -20 + 10g_{10}(t/4) + 1(\Psi - 100)^2/20 + 60$ を逸脱した、温度80°C、相対湿度60%および保持時間10時間としたこと以外は、実施例1と全く同様にしてほう酸メラミンを形成しようとした。しかし、それは形成されず、ほう酸とメラミンの混合物のままであったことを粉末X線回折分析によって確認した。次いで、これを実施例1と同様に焼成して非晶質塗化ほう素粉末を製造し、比表面積の測定と化学分析を行った。その結果を表2に示す。

30 【0040】実施例4～6 比較例5～8

実施例1～3および比較例1～4で得た非晶質塗化ほう素粉末を、それぞれ30°Cの一定温度下で、20重量%の水分を含む泥炭に外割で3重量%を添加・混合した後、泥炭のpH経時変化を測定した。その結果を表3にまとめて示す。表3において、pHの上昇が速いもの程、非晶質塗化ほう素粉末が速やかに水と反応してNH₃が生成していることを示している。

【0041】

40 【表1】

		原料種類および配合量			ほう酸メラミン形成条件			焼成条件	
		ほう酸の種類	ほう酸 重量(kg)	メラミン 重量(kg)	温度 ℃	相対湿度 (%)	保持時間 (hr)	温度 ℃	時間 (hr)
実 施 例	1	オルトほう酸	60	50	80	80	10	1300	2
	2	オルトほう酸	400	600	95	90	6	900	2
	3	メタほう酸	45	50	80	80	10	1300	2
比 較 例	1	オルトほう酸	3	2.5	(90℃水35リットル中で混合)			1300	2
	2	オルトほう酸	60	50	(ほう酸メラミン形成は行わず)			1300	2
	3	オルトほう酸	90	50	80	80	10	1300	2
	4	オルトほう酸	60	50	80	60	10	1300	2

【0042】

* * 【表2】

		X線回折測定 による同定相	B E T法 比表面積 (m ² /g)	化学分析(重量%)			
				ほう素	窒素	酸素	炭素
実 施 例	1	非晶質窒化ほう素	243	38.9	46.4	14.3	0.35
	2	非晶質窒化ほう素	520	36.4	43.2	15.5	4.85
	3	非晶質窒化ほう素	108	40.7	48.6	10.4	0.24
比 較 例	1	非晶質窒化ほう素	81	39.2	47.9	12.6	0.21
	2	非晶質窒化ほう素	68	36.9	46.1	16.9	0.08
	3	非晶質窒化ほう素	167	42.6	50.3	6.9	0.16
	4	非晶質窒化ほう素	76	37.6	46.8	15.4	0.13

【0043】

【表3】

		泥炭のpH経時変化					
		0hr	1hr	5hr	10hr	50hr	100hr
実 施 例	4	6.2	7.1	9.1	9.3	9.4	9.3
	5	6.4	8.1	9.4	9.3	9.3	9.2
	6	6.6	7.2	8.9	9.1	9.3	9.5
比 較 例	5	6.3	6.7	7.6	7.9	8.4	8.7
	6	6.2	6.5	7.2	7.5	8.1	8.4
	7	6.6	6.9	7.9	8.4	8.6	8.8
	8	6.5	6.7	7.4	8.0	8.3	8.6

※

※【0044】

【発明の効果】本発明によれば、気体、固体、高粘度および低粘度の液体などのあらゆる媒体中において分散性が良好で、凝集することなく高い反応性を維持する非晶質窒化ほう素粉末を得ることができる。

【0045】本発明の非晶質窒化ほう素粉末は反応性に富むため、各種材料のほう素源・窒素源用添加剤として用いることができる。例えば、水と反応させることによって、アンモニアと殺菌作用を有するほう酸とが同時に生成することから、窒素肥料の一種であるアンモニア化泥炭製造用添加剤として使用することができる。また、ほう素を発生することから、ほう素の黒鉛化触媒作用を活かした、リチウムイオン2次電池負極炭素材の容量増加用添加剤として用いることができる。